

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018082

International filing date: 29 November 2004 (29.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-430713
Filing date: 25 December 2003 (25.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

29.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 5 日
Date of Application:

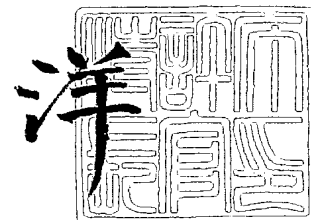
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 3 0 7 1 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 4 3 0 7 1 3]

出 願 人 日 産 自 動 車 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 7 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 4 - 3 1 2 0 3 6 1

【書類名】 特許願
【整理番号】 NM03-02498
【提出日】 平成15年12月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B01J 23/63
B01J 23/89
B01J 35/04
B01D 53/34

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
【氏名】 中村 雅紀

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
【氏名】 若松 広憲

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
【氏名】 菅 克雄

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
【氏名】 関場 徹

【特許出願人】
【識別番号】 000003997
【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代理人】
【識別番号】 100083806
【弁理士】
【氏名又は名称】 三好 秀和
【電話番号】 03-3504-3075

【選任した代理人】
【識別番号】 100068342
【弁理士】
【氏名又は名称】 三好 保男

【選任した代理人】
【識別番号】 100100712
【弁理士】
【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦

【選任した代理人】
【識別番号】 100087365
【弁理士】
【氏名又は名称】 栗原 彰

【選任した代理人】
【識別番号】 100100929
【弁理士】
【氏名又は名称】 川又 澄雄

【選任した代理人】
【識別番号】 100095500
【弁理士】
【氏名又は名称】 伊藤 正和

【選任した代理人】
【識別番号】 100101247
【弁理士】
【氏名又は名称】 高橋 俊一
【選任した代理人】
【識別番号】 100098327
【弁理士】
【氏名又は名称】 高松 俊雄
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 001982
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9707400

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

貴金属 A と遷移金属 B と多孔体酸化物 C とを有し、前記遷移金属 B と前記多孔体酸化物 C はそれらの一部又は全部が一つ以上の複合体 D を形成し、前記貴金属 A の一部又は全部が前記複合体 D 上に存在していることを特徴とする触媒粉末。

【請求項 2】

前記貴金属 A は、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一種以上の貴金属であり、

前記遷移金属 B はマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛から選ばれる少なくとも一種以上の遷移金属であり、

前記多孔体酸化物 C はアルミナ、シリカ、酸化チタン、シリカアルミナ及びゼオライトから選ばれる少なくとも一種以上の多孔体酸化物であることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒粉末。

【請求項 3】

前記貴金属 A は白金であり、前記遷移金属 B はコバルトであり、前記多孔体酸化物 C はアルミナであり、前記複合体 D がコバルトアルミネートを含むことを特徴とする請求項 2 に記載の触媒粉末。

【請求項 4】

前記複合体 D 上に存在する前記貴金属 A の割合が、前記触媒粉末中に存在する前記貴金属 A の 8 割以上であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載された触媒粉末。

【請求項 5】

前記貴金属 A と前記遷移金属 B とを混合して微粒子とし、前記微粒子を前記多孔体酸化物 C に担持させた際の、前記貴金属 A の平均粒子径が $0.5 \text{ [nm]} \sim 20 \text{ [nm]}$ であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載された触媒粉末。

【請求項 6】

前記微粒子が前記多孔体酸化物 C に担持され、 $400 \text{ [}^\circ\text{C]}$ で 1 [時間] 焼成した際の貴金属分散度 X_1 と、さらに $700 \text{ [}^\circ\text{C]}$ で 1 [時間] 焼成した際の貴金属分散度 X_2 との比 X_2 / X_1 が 0.7 以上であることを特徴とする請求項 5 に記載の触媒粉末。

【請求項 7】

前記触媒粉末中に存在する前記遷移金属 B が、セリウム、ランタン、ジルコニウム、プラセオジウム及びネオジウムから選ばれる少なくとも一種以上の元素と接触していることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか一項に記載された触媒粉末。

【請求項 8】

貴金属 A と遷移金属 B とを混合して平均粒子径が $0.1 \text{ [nm]} \sim 100 \text{ [nm]}$ の微粒子を形成する工程と、

多孔体酸化物 C に前記微粒子を担持させる工程と、を有することを特徴とする触媒粉末の製造方法。

【請求項 9】

前記微粒子は、前記貴金属 A の周囲を前記遷移金属 B が被覆した状態であり、

前記多孔体酸化物 C に前記微粒子を担持させる工程において、前記遷移金属 B が前記多孔体酸化物 C と複合体 D を形成することを特徴とする請求項 8 に記載の触媒粉末の製造方法。

【請求項 10】

前記微粒子は、周囲を有機系保護剤で保護された状態で分散媒中に分散しているコロイド粒子であり、

前記多孔体酸化物 C に前記微粒子を担持させる工程は、前記分散媒中に前記多孔体酸化物 C を投入することにより、前記分散媒中にて前記コロイド粒子を前記多孔体酸化物 C に担持させることを特徴とする請求項 8 又は請求項 9 に記載の触媒粉末の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか一項に記載された触媒粉末を基材に担持したことを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項 1 2】

前記貴金属 A 量が、前記排ガス浄化触媒容量 1 [L] 当たり 0. 7 [g] であることを特徴とする請求項 1 1 に記載の排ガス浄化触媒。

【書類名】明細書

【発明の名称】触媒粉末、排ガス浄化触媒、及び触媒粉末の製造方法

【技術分野】

【0001】

この発明は、触媒粉末、排ガス浄化触媒、及び触媒粉末の製造方法に関し、特に内燃機関から排出される排ガスに含まれる窒素酸化物等を浄化する排ガス浄化用触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車の排ガス規制は世界的に拡大していることから、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh) 等の貴金属粒子を多孔体酸化物であるアルミナ (Al_2O_3) 等の担体に担持させた三元触媒が、排ガス中の炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、窒素酸化物 (NO_x) を浄化する目的で使用されている。

【0003】

貴金属の触媒活性は、貴金属を用いた反応が貴金属表面で反応が進む接触反応であるため、貴金属の持つ表面積にほぼ比例する。このため、少ない貴金属量から最大限の触媒活性を得るためには、粒子径が小さく高比表面積の貴金属粒子を作製し、その粒子径を維持しつつ担体上に均一に分散させることが好ましい。

【0004】

しかしながら、粒子径の小さい貴金属粒子は表面反応性が高く、大きな表面エネルギーを持っているため非常に不安定であり、貴金属粒子は互いに接近して凝集 (シンタリング) しやすい。特に、Ptは加熱すると凝集が著しいことから、担体上に分散しても凝集して粒子径が大きくなり、触媒活性が低下する。自動車用の触媒は、通常800~900[℃]、場合によっては1000[℃]を越える高温にさらされるため、作製時の粒子径を維持するのは困難である。

【0005】

貴金属粒子の凝集を防止するためには、貴金属粒子の表面エネルギーを下げる可以考虑。しかし、表面エネルギーを抑えるためには貴金属粒子の粒子径を50[nm]、100[nm]といった大きな粒子にする必要があり、この粒子径の場合には触媒活性自体を失う問題がある。このため、凝集の防止策の一つとして、アンカーを使用して担体上で貴金属粒子が動かないようにする方法が有効である。

【0006】

そこで、例えば、活性アルミナに、セリウム (Ce)、ジルコニウム (Zr)、鉄 (Fe) 及びニッケル (Ni) から選ばれる少なくとも一種と、さらに必要によりネオジム (Nd)、ランタン (La) 及びプラセオジム (Pr) から選ばれる少なくとも一種及びさらにPt、Pd、及びRhから選ばれる少なくとも一種をハニカム基材に担持した触媒が提案されている (特許文献1参照)。

【特許文献1】特開昭59-230639公報 (第2頁)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上記特許文献1に開示された技術では、Pt、Rh、Pd等の貴金属粒子とCe、Zr、Fe、Ni等の遷移金属の接触が少なく、遷移金属が貴金属粒子のアンカーとして働かないため、貴金属粒子の凝集を抑えることができないという問題がある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、第1の発明である触媒粉末は、貴金属Aと遷移金属Bと多孔体酸化物Cとを有し、遷移金属Bと多孔体酸化物Cはそれらの一部又は全部が一つ以上の複合体Dを形成し、貴金属Aの一部又は全部が複合体D上に存在していることを要旨とする。

【0009】

また、第 2 の発明である触媒粉末の製造方法は、貴金属 A と遷移金属 B とを混合して平均粒子径が $0.1\text{ [nm]} \sim 100\text{ [nm]}$ の微粒子を形成する工程と、多孔体酸化物 C に微粒子を担持させる工程と、を有することを要旨とする。

【0010】

更に、第 3 の発明である排ガス浄化触媒は、第 1 の発明である触媒粉末を基材に担持したことを要旨とする。

【発明の効果】

【0011】

第 1 の発明によれば、この触媒粉末では、遷移金属 B と多孔体酸化物 C が複合体 D を形成することにより、遷移金属 B が貴金属 A のアンカーとして作用するため、貴金属 A の凝集が抑えることができ、耐久性に優れた触媒粉末を得ることが可能となる。

【0012】

第 2 の発明によれば、貴金属 A を堅固に多孔体酸化物 C に担持させることが可能となる。

【0013】

第 3 の発明によれば、貴金属 A の凝集が抑えられ、耐久性のある排ガス浄化触媒が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明に係る触媒粉末、排ガス浄化触媒、及び触媒粉末の製造方法の詳細を実施の形態に基づいて説明する。

【0015】

(触媒粉末)

本発明に係る触媒粉末の実施の形態について説明する。本実施の形態に係る触媒粉末は、貴金属 A と遷移金属 B と多孔体酸化物 C とを有し、遷移金属 B と多孔体酸化物 C はそれらの一部又は全部が一つ以上の複合体 D を形成し、貴金属 A の一部又は全部が複合体 D 上に存在していることを特徴とする。

【0016】

図 1 に示すように、多孔体酸化物 C 3 と遷移金属 B が多孔体酸化物 C 3 表面上で複合体 D 2 を形成している場合には、遷移金属 B が多孔体酸化物 C 3 上で安定化する。このため、貴金属 A 1 が複合体 D 2 上に存在している場合には、多孔体酸化物 C 3 表面から貴金属 A 1 が取れにくくなる。このように、遷移金属 B は多孔体酸化物 C と複合体 D を形成することにより貴金属 A のアンカーとして作用し、貴金属 A の凝集を防ぐことができる。このため、触媒粉末を調製する際に、貴金属 A を触媒活性自体を失ってしまうような大きな粒子としなくても、凝集を防ぐことができる。なお、複合体 D は、単純酸化物、複合酸化物及び合金の状態であっても良い。

【0017】

アンカーとして使用する材料としては、多孔体酸化物 C と複合化し安定化するようなものが好ましく、特に遷移金属が好適である。具体的には、貴金属 A は、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一種以上の貴金属であり、遷移金属 B はマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛から選ばれる少なくとも一種以上の遷移金属であり、多孔体酸化物 C はアルミナ、シリカ、酸化チタン、シリカアルミナ及びゼオライトから選ばれる少なくとも一種以上の多孔体酸化物であることがより好ましい。また、貴金属 A は白金であり、遷移金属 B はコバルトであり、多孔体酸化物 C はアルミナであり、複合体 D がコバルトアルミネートを含むことがより好ましい。コバルトとアルミナがコバルトアルミネートを形成している場合には、コバルトアルミネート表面に白金が定着されるため、白金の凝集を防ぐことができる。

【0018】

なお、アンカー効果を得るためには、複合体 D 上に貴金属 A が存在していることが必要であるため、できるだけ多くの貴金属 A、好ましくは、触媒粉末中に存在する貴金属 A の

8割以上が複合体Dに存在させる。

【0019】

また、貴金属Aと遷移金属Bとを混合して微粒子とし、この微粒子を多孔体酸化物Cに担持させた場合に、貴金属Aの平均粒子径が0.5[nm]~20[nm]であることが好ましい。平均粒子径が0.5[nm]より小さい場合には、表面エネルギーが高く、アンカーだけでは凝集が抑えられない。一方、平均粒子径が20[nm]より大きい場合には、触媒活性が低下する。このため、多孔体酸化物Cに担持した後の貴金属Aの粒子径は、0.5[nm]~20[nm]、好適には3[nm]~8[nm]である場合に、表面エネルギーと触媒活性のバランスが保たれ、加温した場合でも凝集しにくく耐久性を維持することができる。

【0020】

更に、微粒子が多孔体酸化物Cに担持され、400[℃]で1[時間]焼成した際の貴金属分散度X1と、さらに700[℃]で1[時間]焼成した際の貴金属分散度X2との比X2/X1が0.7以上であることが好ましい。基金属の分布状態を見るものに分散度がある。分散度とは、触媒金属の表面/バルク比を指し、分散度は、通常、触媒金属の平均粒子径に比例する。触媒反応は主に貴金属表面上で起こるため、いかに貴金属原子が触媒表面上に露出しているかが触媒調製上重要となっている。この露出度合いを測る一般的な方法の1つとして貴金属に対する化学吸着量を測定する方法がある。この分散度の測定結果より、触媒劣化の程度が大きくなると触媒の耐熱性が著しく低下することがわかる。このため、分散度は耐久後の分散度と触媒を作ったときの分散度の低下度合いが3割未満であることが好ましく、それ以上の場合には、触媒の耐久性が著しく低下する。

【0021】

なお、触媒粉末中に存在する遷移金属Bが、セリウム、ランタン、ジルコニウム、プラセオジウム及びネオジウムから選ばれる少なくとも一種以上の元素と接触していることが好ましい。触媒活性や担体の耐熱性を考慮した場合にはセリウム及びランタンが有効であり、またセリウムの耐熱性を考慮した場合にはジルコニウムが有効である。これらの元素と遷移金属Bが接触している場合には、耐熱性が向上する。なお、遷移金属Bとセリウム、ランタン、ジルコニウム、プラセオジウム及びネオジウムから選ばれる少なくとも一種以上の元素が接触する場合には、この元素が多孔体酸化物C中に含まれているのではなく、多孔体酸化物Cと遷移金属Bの界面に前述の元素が存在していることが好ましい。

【0022】

(触媒粉末の製造方法)

次に、本発明に係る触媒粉末の製造方法の実施の形態について説明する。この触媒粉末の製造方法は、貴金属Aと遷移金属Bとを混合して平均粒子径が0.1[nm]~100[nm]の微粒子を形成する工程と、多孔体酸化物Cに微粒子を担持させる工程と、を有することを要旨とする。

【0023】

遷移金属Bは貴金属Aのアンカーとなることから貴金属Aと遷移金属Bとが接触する必要がある、そのためには貴金属Aと遷移金属Bを多孔体酸化物Cに担持する場合に、両者が混合した状態の微粒子となっている必要がある。微粒子の平均粒子径が0.1[nm]より小さい場合は理論的に不可能であり、微粒子の平均粒子径が100[nm]より大きい場合には、多孔体酸化物Cに担持後の貴金属Aの粒子径が大きくなるため、触媒活性が低下する。

【0024】

また、この触媒粉末の製造方法では、この微粒子は、貴金属Aの周囲を遷移金属Bが被覆した状態であり、多孔体酸化物Cに微粒子を担持させる工程において、遷移金属Bが多孔体酸化物Cと複合体Dを形成することを特徴とする。

【0025】

更に、この微粒子は、周囲を有機系保護剤で保護された状態で分散媒中に分散しているコロイド粒子であり、多孔体酸化物Cに微粒子を担持させる工程は、分散媒中に多孔体酸

化物Cを投入することにより、分散媒中にてコロイド粒子を多孔体酸化物Cに担持させることを特徴とする。

【0026】

この触媒粉末の製造方法は、有機系保護材存在下、分散媒中で、貴金属塩と遷移金属塩を還元することによって貴金属A-遷移金属B混合コロイドを得て、この貴金属A-遷移金属B混合コロイドに多孔体酸化物Cを投入することにより、貴金属A-遷移金属B混合コロイドを多孔体酸化物C上に担持し、乾燥、焼成(400[℃])することによって得られる。このとき使用される有機系保護材としては、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、シュウ酸、マレイン酸、クエン酸等から選ばれる少なくとも一種、もしくはその混合物が使用可能である。また、分散媒としては、水、メタノール、エタノール等のアルコール類、酢酸メチルエステル、酢酸エチルエステル等のエステル類、ジエチルエーテル等のエーテル類等から選ばれる少なくとも一種もしくはその混合物が使用可能である。貴金属塩としてはジニトロジアミン白金、テトラアンミン白金、塩化白金等が使用可能であり、遷移金属塩としては、酢酸コバルト、硝酸コバルト等が使用可能である。また、還元剤としては、ヒドラジン、 H_2 ガス、水素化ホウ素ナトリウム等が使用可能である。

【0027】

このようにして調製された微粒子は、図2に示すような構造となると考えられる。つまり、微粒子10は、貴金属A11と遷移金属B12とが混合した微粒子を形成し、その周囲を有機系保護材13が覆うような構成である。このように、貴金属A11と遷移金属B12とが混合した粒子の周囲を有機系保護材13が覆うように構成したことで、分散媒中で貴金属A-遷移金属B混合コロイドが凝集することを防ぐことができ、貴金属Aの分散度低下を抑制することができる。また、分散度を維持することが可能となるため、貴金属Aの粒子径を小さいまま維持することができ、触媒活性を維持することができる。

【0028】

なお、この微粒子の大きさは、貴金属Aと遷移金属Bとを混合した混合物の大きさが平均粒子径5[nm]以下、その周囲の有機系保護材まで含めた大きさは平均粒子径50[nm]以下であることが好ましい。また、貴金属Aと遷移金属Bとの混合した微粒子は、その一部又は全部が合金の状態であっても良い。

【0029】

また、この触媒粉末の製造方法で得られる触媒粉末では、貴金属Aと遷移金属Bとが接触した状態で多孔体酸化物C上に担持されるために、微粒子がコアシェル構造となっていることがより好ましい。図3にコアシェル構造を形成した微粒子20を示す。この微粒子20は、貴金属A21を核とし、その周囲を遷移金属B22の層が被覆しており、更に有機系保護材23がその周囲を覆っている。

【0030】

このコアシェル構造を形成する方法を次に示す。この形成方法は、J. Phys. Chem. B, 101, pp5301-5306(1997)に記載された方法であり、その概要は、以下の通りである。すなわち、貴金属塩を有機系保護材を分散させた分散媒中に投入し、NaOHでpH10となるように調整する。その後、160[℃]で3[時間]加熱した後、得られた貴金属粒子をメンブランフィルターで洗浄し、これを水・エチレングリコール・エタノール混合溶液中に分散させる。更に、2[時間]水素ガスを吹き込んで水素の吸着を行い、この後、遷移金属塩を窒素雰囲気下、攪拌しながら6[時間]かけて投入後、更に8[時間]攪拌するというものである。

【0031】

微粒子がコアシェル構造となっていることにより、貴金属Aと遷移金属Bとを多孔体酸化物C上に担持させた場合にも、貴金属Aと遷移金属Bとが極めて良好に接触した状態を得ることができる。

【0032】

上記方法にて得られた微粒子20を、図4に示す方法で多孔体酸化物C30上に担持させる。すなわち、貴金属A-遷移金属B混合コロイドである微粒子20を分散させた分散

媒中に多孔体酸化物 C 3 0 を投入し、分散媒中にて微粒子 2 0 を多孔体酸化物 C 3 0 に担持させて乾燥し、400 [°C] で焼成することにより、微粒子 2 0 を多孔体酸化物 C 3 0 に担持させる。ここで、微粒子 2 0 はコア-シェル構造であるため、図 5 に示すように、遷移金属 B が多孔体酸化物 C 3 0 と複合体 3 2 を形成し、複合体 3 2 上に貴金属 A 3 1 が担持された構成となっている。

【0033】

これに対し、図 6 に示すように、従来の製造方法にて触媒粉末を製造した場合には、多孔体酸化物 C 4 0 上に、貴金属 A 4 1 と遷移金属 B とがばらばらに存在する。中には遷移金属 B と多孔体酸化物 C 4 0 とが一部複合体 4 2 を形成し、その複合体 4 2 上に貴金属 A 4 1 が存在する場合もあるが、本発明における製造方法で得られる触媒粉末のように、ほとんどの貴金属 A 3 1 が複合体 3 2 上に担持された構成ではない。

【0034】

このように、本発明における触媒粉末の製造方法によれば、貴金属 A と遷移金属 B とを混合して平均粒子径が 0.1 [nm] ~ 100 [nm] の微粒子を形成し、更に、その微粒子がコア-シェル構造となっていることにより、遷移金属 B は多孔体酸化物 C と複合体 D を形成するため、アンカー効果により貴金属 A を堅固に多孔体酸化物 C に担持させることが可能となる。

【0035】

(触媒粉末)

次に、本発明に係る排ガス浄化触媒の実施の形態について説明する。本実施の形態に係る排ガス浄化触媒は、上記した触媒粉末を基材に担持したことを特徴とする。なお、貴金属 A 量が、排ガス浄化触媒容量 1 [L] 当たり 0.7 [g] であることが好ましい。従来のように、排ガス浄化用触媒 1 [L] あたり貴金属 A 単独で 0.7 [g] 以下である場合には貴金属 A が凝集するため十分な触媒活性が得られないが、上述したように、貴金属 A と遷移金属化合物 B とが接触した状態にある場合には、アンカー効果により凝集が起きないため十分な触媒活性を得ることができる。

【実施例】

【0036】

以下、実施例 1 ~ 実施例 4 及び比較例 1 により本発明に係る排ガス浄化用触媒を更に具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例に限定されるものではない。これらの実施例は、本発明に係る排ガス浄化用触媒の有効性を調べたものであり、異なる材料にて調整した排ガス浄化用触媒の例を示したものである。

【0037】

<試料の調製>

(実施例 1)

まず、水：エタノール = 1 : 1 の混合分散溶液中に、ポリビニルピロリドン 55 [mmo l]、ジニトロジアミン白金 1.54 [mmo l]、硝酸コバルト 7.7 [mmo l] を投入し攪拌した。次に、これにヒドラジンを加えて還元し、平均粒子径 3.2 [nm] の白金-コバルト混合微粒子分散液を得た。これに比表面積 200 [m² / g]、平均細孔径 20 [nm] のアルミナ 100 [g] を投入して攪拌し、120 [°C] で一昼夜乾燥した。その後、400 [°C] で 1 [時間] 焼成して触媒粉末を得た。

【0038】

(実施例 2)

エチレングリコール中に、ポリビニルピロリドン 55 [mmo l]、ジニトロジアミン白金 1.54 [mmo l] を投入し、攪拌しながら pH = 10 となるように NaOH を滴下し、160 [°C] で 3 [時間] 加熱して平均粒子径 2.3 [nm] の白金微粒子を得た。次に、得られた白金微粒子をメンブランフィルターで洗浄し、これを水：エチレングリコール：エタノール = 1 : 1 : 1 の溶液中に投入し、2 [時間] 水素ガスをバブリングし、白金表面に水素ガスを吸着させた。この後、硝酸コバルトを投入して、5 [時間] 攪拌し、コバルト被覆白金微粒子を得た。得られた微粒子の平均粒子径は 3.4 [nm] であった。この溶液中

に比表面積 $200 \text{ [m}^2 \text{ / g]}$ 、平均細孔径 20 [nm] のアルミナ 100 [g] を投入し、攪拌して $120 \text{ [}^\circ\text{C]}$ で一昼夜乾燥した。その後 $400 \text{ [}^\circ\text{C]}$ で 1 [時間] 焼成して触媒粉末を得た。

【0039】

(実施例3)

実施例1で得られた粉末に酢酸セリウム、酢酸ランタン、酢酸ジルコニウムを粉末に対し酸化物換算でそれぞれ、 8.5 [wt \%] 、 5.5 [wt \%] 、 6 [wt \%] となるように含浸し、 $120 \text{ [}^\circ\text{C]}$ で一昼夜乾燥、 $400 \text{ [}^\circ\text{C]}$ で 1 [時間] 焼成した。これを粉末Aとした。次に、比表面積 $200 \text{ [m}^2 \text{ / g]}$ 、平均細孔径 20 [nm] のアルミナ 100 [g] に酢酸ジルコニウムをアルミナに対し酸化物換算で 5 [wt \%] となるように含浸し、 $120 \text{ [}^\circ\text{C]}$ で一昼夜乾燥、 $900 \text{ [}^\circ\text{C]}$ で 4 [時間] 焼成した。これに、 0.3 [wt \%] となるように硝酸ロジウムを含浸し、 $120 \text{ [}^\circ\text{C]}$ で一昼夜乾燥、 $400 \text{ [}^\circ\text{C]}$ で 1 [時間] 乾燥した。これを粉末Bとした。粉末Aを 175 [g] 、粉末Bを 62.5 [g] 、アルミナゾル 12.5 [g] 、水 230 [g] 、硝酸 20 [g] を磁性ボールミルに投入後混合粉碎し、触媒スラリーを得た。得られた触媒スラリーをコーゼライト質モノリス担体 (0.119 [L] 、 400 セル) に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて $120 \text{ [}^\circ\text{C]}$ で乾燥した後、 $400 \text{ [}^\circ\text{C]}$ で 1 [時間] 焼成し、コート層 200.0 [g / L] の触媒粉末を得た。

【0040】

(実施例4)

実施例2で得られた粉末を使って粉末Aとした以外は、実施例3と同様に処理を行った。

【0041】

(比較例1)

比表面積 $200 \text{ [m}^2 \text{ / g]}$ 、平均細孔径 20 [nm] のアルミナ 100 [g] にジニトロジアミン白金を 0.6 [wt \%] となるように担持し、 $120 \text{ [}^\circ\text{C]}$ で一昼夜乾燥した後、 $400 \text{ [}^\circ\text{C]}$ で 1 [時間] 焼成した。比表面積 $200 \text{ [m}^2 \text{ / g]}$ 、平均細孔径 20 [nm] のアルミナ 100 [g] に硝酸コバルトを 3 [wt \%] となるように担持し、 $120 \text{ [}^\circ\text{C]}$ で一昼夜乾燥した後、 $400 \text{ [}^\circ\text{C]}$ で 1 [時間] 焼成した。各粉末を同量として混合粉末Aとした以外は実施例3と同様に処理を行った。

【0042】

ここで、上記試料調製によって得られた試料は、以下の方法によって評価された。

【0043】

<耐久試験>

触媒粉末の耐久試験は、得られた触媒粉末を酸素雰囲気下、 $700 \text{ [}^\circ\text{C]}$ で 1 [時間] 焼成することにより行った。

【0044】

<転化率の評価法>

表1に示すモデルガスにより、室温から $400 \text{ [}^\circ\text{C]}$ まで $10 \text{ [}^\circ\text{C / 分]}$ で昇温したときの 50 [%] 転化率温度を求めた。また $400 \text{ [}^\circ\text{C]}$ での転化率を求めた。

【表 1】

反応ガス組成	
ガス組成	ストイキ
Z 値(-)	1.000
A/F(-)	14.5
NO(ppm)	1000
CO(%)	0.6
H ₂ (%)	0.2
O ₂ (%)	0.6
CO ₂ (%)	13.9
HC(ppmC)	1665
H ₂ O(%)	10
N ₂ (バランス)	残部
ガス流量: 40L/分	

【0045】

< 貴金属分散度の測定法 >

貴金属分散度の測定には、日本ベル株式会社製 金属分散度測定装置 B E L - M E T A L - 3 を用い、以下の手順に従った測定した。試料は、H e 1 0 0 [%] ガス気流中にて、1 0 [°C/min] で 4 0 0 [°C] まで昇温し、次に、4 0 0 [°C]、O₂ 1 0 0 [%] ガス気流中にて、1 5 分間酸化処理を行った。そして、H e 1 0 0 [%] ガスにて 5 分間パージし、4 0 0 [°C]、H₂ 4 0 [%] / H e バランスガス気流中にて 1 5 分間還元処理を行った。次に、H e 1 0 0 [%] ガス気流中にて 5 0 [°C] まで降温した。そして、コバルト 1 0 [%] / H e バランスガスをパルス的に流入させて、以下に示す式に従い、コバルト吸着量から貴金属分散度を求めた。

【0046】

(数 1)

$$\text{分散度 (\%)} = \frac{(100 \times \text{担持金属原子量} \times \text{単位吸着量})}{(22414 \times \text{化学量論比} \times \text{担持金属含有率})}$$

$$* \text{単位吸着量 [cm}^3/\text{g]} = \frac{\text{総吸着量}}{\text{試料重量}}$$

< 貴金属 A 及び遷移金属 B の粒子径測定 >

上記試料調製によって得られた排ガス浄化触媒の触媒層を掻き落とし、T E M - E D X 測定にて評価を実施した。測定には日立製作所製 H F - 2 0 0 0 を用い、加速電圧を 2 0 0 [kV]、切削条件は常温にて行った。測定方法は、触媒粉末をエポキシ樹脂にて包埋処理し、エポキシ樹脂が硬化した後、ウルトラミクロトームにより超薄切片を作成した。その切片を用いて、透過型電子顕微鏡 (T E M) により各種結晶粒の分散状態を調べた。得られた映像の中で、コントラスト (影) の部分に焦点を充て、金属種を限定し、その金属の粒子径 (A r 及び B r) を測定した。

【0047】

< 転化率の測定 >

試料の元素定性、定量、状態分析を、X 線光電子分光法 (X P S) を用いて行った。装置は P H I 製複合型表面分析装置 E S C A 5 6 0 0 を用い、X 線源は A l - K α 線 (1 4 8 6 . 6 [eV]、3 0 0 [W])、光電子取り出し角度は 4 5 [°] (測定深さ 4 [nm])、測定エリア 2 [mm] \times 0 . 8 [mm]、の条件にて、試料をインジウム箔上に固定して測定を行った。また、測定の際、X P S 装置に付属している前処理チャンバー内に、排気ガス組成の一つである水素 (水素 0 . 2 [%] / 窒素) を 4 0 0 [°C] \times 1 0 [分] さらしたのち、

XPS測定を実施した。

【0048】

TEM-EDX測定にて得られた結果より、実施例1で得られた触媒粉末の白金の粒子径は平均4.8[nm]、実施例2で得られた触媒粉末の白金の粒子径は平均4.6[nm]であった。なお、実施例1及び実施例2で得られた試料の白金担持濃度0.3[w t %]、コバルト担持濃度1.5[w t %]であった。また、実施例1及び実施例2において、コバルトはアルミナと複合化し、コバルト-アルミネートとなっていた。図5に表す模式図のように、ほとんどの白金の微粒子はコバルト-アルミネート上に存在していた。

【0049】

また、上記した実施例3、4、及び比較例1における、耐久後(700[°C]焼成後)の50[%]転化率温度[°C]、耐久後(700[°C]焼成後)の400[°C]での転化率[%]、触媒作成時(400[°C]焼成後)の分散度(X1)、耐久後(700[°C]焼成後)の分散度(X2)及びX2/X1を下表2に示す。

【表2】

	50%転化率温(℃) ー耐久後			400℃での転化率(%) ー耐久後			触媒作成時 (400℃焼成後) の分散度(X1)	耐久後 (700℃焼成後) の分散度(X2)	X2/X1
	HC	CO	NOx	HC	CO	NOx			
実施例3	282	253	265	99	99	99	51	37	0.73
実施例4	275	241	254	99	99	99	52	42	0.81
比較例1	295	268	277	91	95	90	72	3	0.04

【0050】

実施例3、4、及び比較例1において、比較例1は実施例3、4と比較すると50[%]転化率温度[°C]が高く、耐久後(700[°C]焼成後)の400[°C]での転化率[%]の値が低かった。また、触媒作成時の分散度(X1)は高かったものの、耐久後(700[°C]焼成後)の分散度(X2)が大幅に低下した。この結果より、比較例1におけるX2/X1は実施例3、4と比較して値が小さかった。

【0051】

このように、貴金属Aと遷移金属Bとを混合して作製した微粒子をアルミナに担持させた場合には、アンカー効果による効果がみられたのに対し、貴金属Aと遷移金属Bとを別々に担持させた場合には、アンカー効果が得られないため、分散度が低下した。

【0052】

以上より、貴金属Aと遷移金属Bとを混合して平均粒子径が0.1[nm]~100[nm]の微粒子を形成し、更に、その微粒子がコア-シェル構造となっていることにより、遷移金属Bは多孔体酸化物Cと複合体Dを形成するため、アンカー効果により貴金属Aを堅固に多孔体酸化物Cに担持させることが可能となる。そして、アンカー効果により、貴金属粒子の凝集が抑えられるため、分散度の高い触媒を得ることができ、微粒子を堅固に多孔体酸化物Cに担持することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】本発明に係る触媒粉末の実施の形態を示す説明図である。

【図2】本発明に係る微粒子を示す説明図である。

【図3】本発明に係る他の微粒子を示す説明図である。

【図4】本発明に係る触媒粉末の製造方法を表す説明図である。

【図5】本発明に係る触媒粉末の説明図である。

【図6】従来の触媒粉末の説明図である。

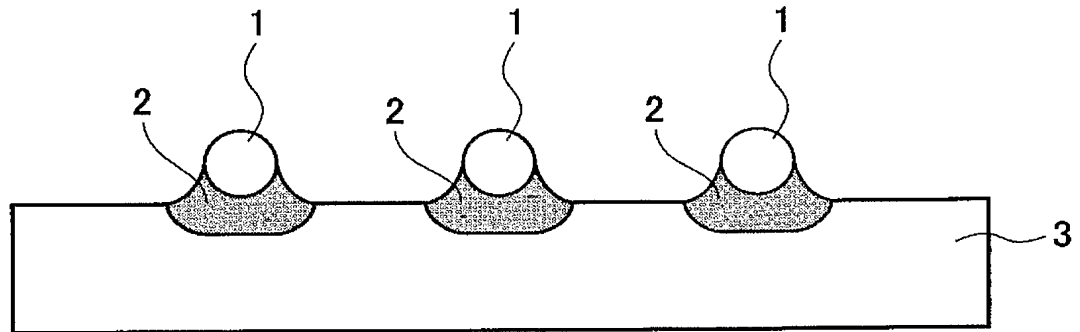
【符号の説明】



【 0 0 5 4 】

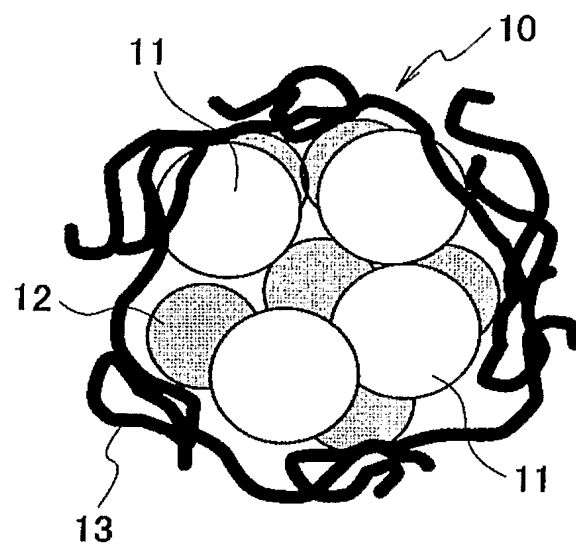
- 1 貴金属
- 2 複合体
- 3 多孔体酸化物

【書類名】図面
【図 1】

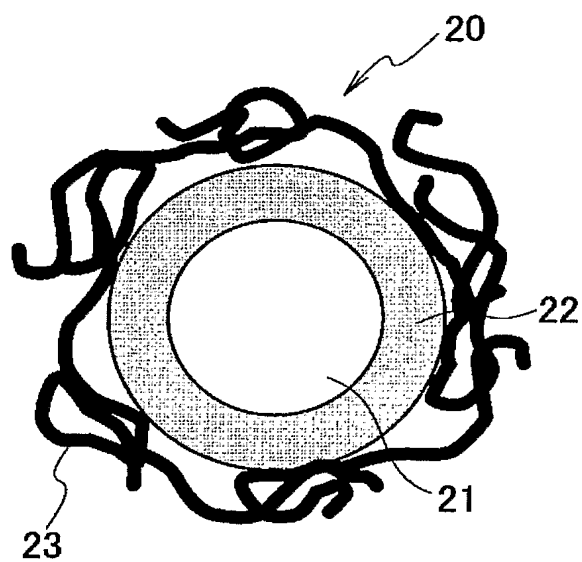


1: 貴金属
2: 複合体
3: 多孔体酸化物

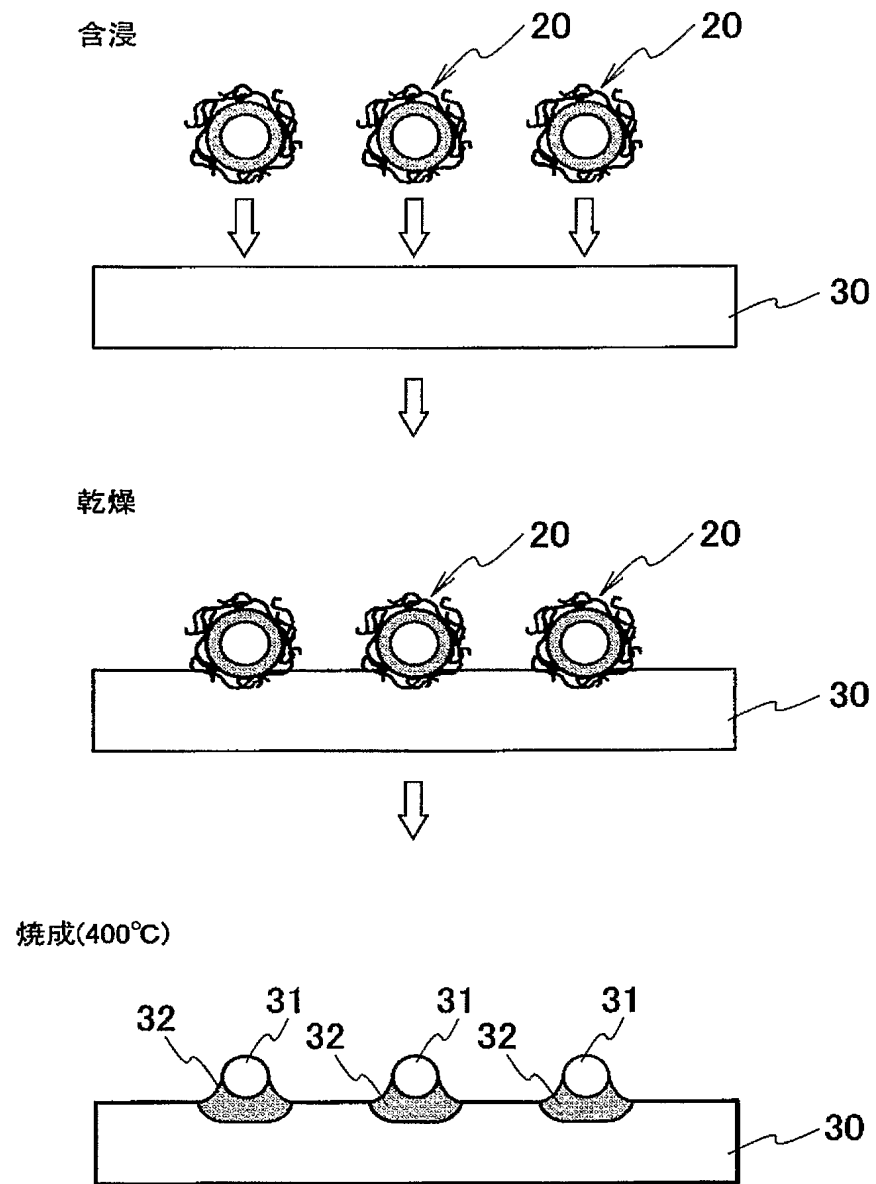
【図 2】



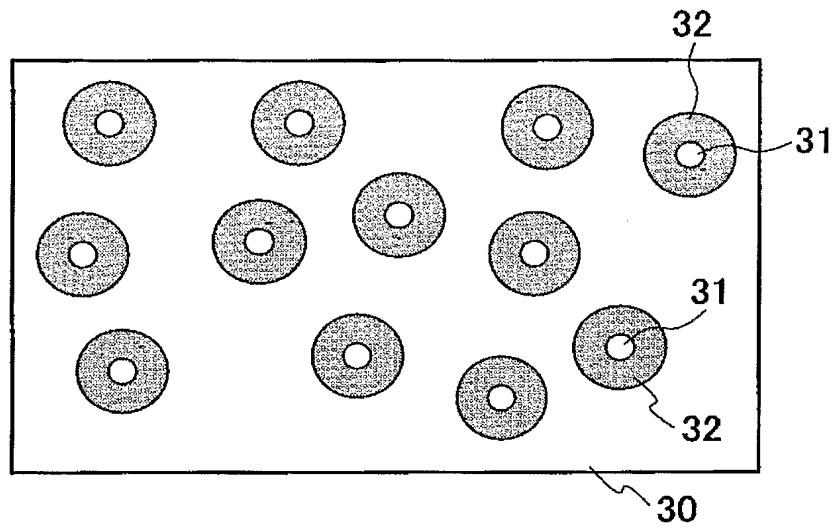
【図 3】



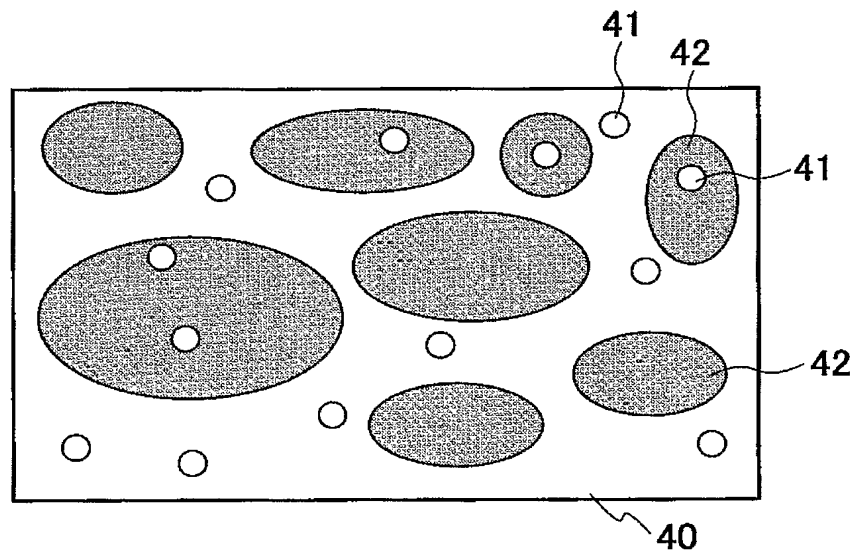
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 貴金属粒子の凝集を抑え、耐久性に優れた触媒粉末を提供する。

【解決手段】 貴金属 A 1 と遷移金属 B と多孔体酸化物 C 3 を含み、遷移金属 B と多孔体酸化物 C 3 はそれらの一部又は全部が一つ以上の複合体 D 2 を形成している触媒粉末であって、貴金属 A 1 の一部又は全部が複合体 D 2 上に存在している。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 4 3 0 7 1 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 9 9 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地

氏 名

日産自動車株式会社